File 347:JAPIO Oct 1976-2000/Jul(UPDATED 001114) (c) 2000 JPO & JAPIO

1/9/1 DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06052216 **Image available**
SURFACE TREATING METHOD AND APPARATUS THEREFOR

PUB. NO.: 10-335316 A]

PUBLISHED: December 18, 1998 (19981218)

INVENTOR(s): KOBAYASHI YASUO

APPLICANT(s): TOKYO ELECTRON LTD [367410] (A Japanese Company or

Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 09-161881 [JP 97161881] FILED: June 04, 1997 (19970604)

INTL CLASS: [6] H01L-021/3065; H01L-021/304; H01L-021/205

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treating method capable of effectively removing a natural oxide film from fine holes, etc.

SOLUTION: This surface treating apparatus for removing a natural oxide film from the surface of a work W activates a N(sub 2)-H(sub 2) mixture gas with a plasma to form active gas species, adds NF(sub 3) gas to the down-flow of the active gas species to activate the NF(sub 3) gas, exposes the surface of the work to the active gas species of the NF(sub 3) gas to react it with the natural oxide film, thereby forming a protective film, heating the work at specified temperature to sublimate the protective film, thus effectively removing the natural oxide film in holes, etc., without using chemicals.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-335316

(43)公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	FΙ		
H01L	21/3065		H01L	21/302	N
	21/304	3 4 1		21/304	341D
# HO1I.	21/205			21/205	

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 7 頁)

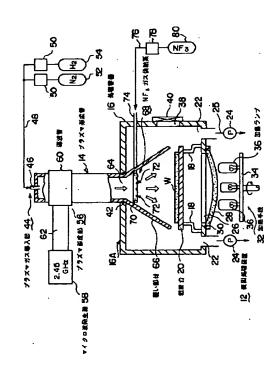
(21)出廢番号	特願平9 -161881	(71) 出願人	000219967 東京エレクトロン株式会社
(22)出顧日	平成9年(1997)6月4日		東京都港区赤坂5丁目3番6号
		(72)発明者	小林 保男 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京 エレクトロン株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 浅井 章弘

(54) 【発明の名称】 表面処理方法及びその装置

(57)【要約】

【課題】 微細なホール内等の自然酸化膜も効率的に除 去することができる表面処理方法を提供する。

【解決手段】 被処理体Wの表面に形成された自然酸化 膜10を除去する表面処理装置において、N、ガスとH 、ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス 種を形成する工程と、該活性ガス種のダウンフローにN F」ガスを添加してNF」ガスを活性化する工程と、形 成されたNF」ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒 してこれを前記自然酸化膜と反応させて保護膜82を形 成する工程と、前記被処理体を所定の温度に加熱すると とにより前記保護膜を昇華させる工程とを備える。これ により、薬液を用いることなく、ホール内等の自然酸化 膜を効率的に除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマ形成部を有するプラズマ形成管と、該プラズマ形成管内にN、ガスとH、ガスを供給するプラズマガス導入部と、前記プラズマ形成管に接続されて、内部に被処理体を載置する載置台を設けた処理容器と、前記プラズマ形成管内をダウンフローする活性ガス種にNF、ガスを添加するNF、ガス供給部と、前記載置台を所定の温度に加熱する加熱手段とを備えたことを特徴とする表面処理装置。

【請求項2】 前記プラズマ形成部は、マイクロ波を発 10 生するマイクロ波発生源と、発生したマイクロ波を前記 プラズマ形成管内へ導入する導波管とよりなることを特 徴とする請求項1記載の表面処理装置。

【請求項3】 前記プラズマ形成部は、RF波を発生する高周波発生源と、このRF波を前記プラズマ形成管内へ導入する誘導コイルとよりなることを特徴とする請求項1記載の表面処理装置。

【請求項4】 前記載置台の上方には、前記プラズマ形 成管の流出口と連通された傘状の覆い部材が設けられて いることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載 20 の表面処理装置。

【請求項5】 被処理体の表面に形成された自然酸化膜を除去する表面処理装置において、N,ガスとH,ガスの混合ガスをプラズマにより活性化して活性ガス種を形成する工程と、該活性ガス種のダウンフローにNF,ガスを添加してNF,ガスを活性化する工程と、形成されたNF,ガスの活性ガス種を被処理体の表面に晒してこれを前記自然酸化膜と反応させて保護膜を形成する工程と、前記被処理体を所定の温度に加熱することにより前記保護膜を昇華させる工程とを備えたことを特徴とする 30表面処理方法。

【請求項6】 前記所定の温度は、100℃以上である ことを特徴とする請求項5記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば半導体ウエハ表面に形成された自然酸化膜を除去する表面処理方法及びその装置に関する。

[0002]

【従来の技術】一般に、半導体集積回路を製造するため 40 には、半導体ウェハ等の基板に対して、成膜とパターンエッチング等を繰り返し行なって、多数の所望の素子を形成するようになっている。ところで、このように各種の処理工程を行なうにあたり、半導体ウェハを処理装置間に搬送することからウェハが大気に晒されることは避けられず、そのため、ウェハ面の大気に晒される部分に大気中の酸素や水分に起因して自然酸化膜が発生することは避けられない。この自然酸化膜は、膜質、例えば電気的特性等を劣化させることから、上記した成膜工程等の前処理として、上記自然酸化膜をウェハ面から除去す 50

る表面処理が行なわれる場合がある。

【0003】自然酸化膜を除去するこの表面処理は、従来は、ウエハを薬液中に浸漬して、自然酸化膜を薬液により除去する、いわゆるウェット洗浄が一般的に行なわれていたが、しかしながら、半導体集積回路の高集積化及び高微細化が推進されるに従って、線幅やコンタクトホール径等も小さくなり、例えばホール径等は0.2~0.3μm程度、或いはそれ以下になっている。そのため、薬液がこのホール内に十分にしみ込まなかったり、或いは逆にしみ込んだ薬液が表面張力のためにホール内から排出できない場合等が生じ、ホール底部に発生した自然酸化膜を十分に除去することができないという問題が生じた。

【0004】また、複数層の積層構造の成膜よりなるホール壁が層毎にエッチングレートが異なることからホール壁面に凹凸が発生するなどの問題もあった。この点を詳しく説明すると、図6は例えばシリコン製のウエハWの表面に形成されたドレインやソースに電気的コンタクトをとるためのコンタクトホール2を示しており、ホール径し1は0.2~0.3 μm程度である。このホール2の壁面は、図6(A)に示すように異なる成膜工程で形成された、例えば3層構造のシリコン酸化膜(SiO、)よりなっている。例えば、第1層目のSiO、膜4は、熱酸化により形成された膜であり、第2層目のSiO、膜6は、スピンコート法により形成されたリンドーブドガラスであり、第3層目のSiO、膜8は、シリカガラスにより形成されている。そして、このコンタクトホール2の底部に自然酸化膜10が発生している。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】上記特開平2-256235号公報に示す処理方法は、処理容器内にNF, ガス (ハロゲンガス) やNH, ガス (塩基性ガス)を導入してプラズマ化し、これにより自然酸化膜を除去しようとするものであるが、この場合には上記した2種類の特殊ガスを用いることから、例えばその分、除害装置が必要となって装置のコスト商を招来してしまう。また、上記特開平6-338478号公報に示す処理方法は、H

20

3

, ガスとH,Oとをプラズマ化し、このダウンフローに NF, ガスを添加させて自然酸化膜を除去しようとするものであるが、この場合には、H,O(水蒸気)を導入していることから、逆に自然酸化膜が除去される以上に新しく発生してしまうという危惧があり、事実、本発明者による検証では自然酸化膜の除去は十分ではなかった。

【0007】本発明は、以上のような問題点に着目し、 これを有効に解決すべく創案されたものである。本発明 の目的は、微細なホール内等の自然酸化膜も効果的に除 10 去することができる表面処理方法及びその装置を提供す ることにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点を解決するために、プラズマ形成部を有するプラズマ形成管と、該プラズマ形成管内にN、ガスとH、ガスを供給するプラズマガス導入部と、前記プラズマ形成管に接続されて、内部に被処理体を載置する載置台を設けた処理容器と、前記プラズマ形成管内をダウンフローする活性ガス種にNF,ガスを添加するNF,ガス供給部と、前記載置台を所定の温度に加熱する加熱手段とを備えるように構成したものである。

【0009】これにより、プラズマガス導入部よりプラズマ形成管内にN、ガスとH、ガスを導入し、この混合ガスをプラズマ形成部にて活性化して活性ガス種を形成する。この活性ガス種はプラズマ形成管内を流下して、すなわちダウンフローして処理容器内に流入する。この活性ガス種のダウンフローにはNF、ガス供給部よりNF、ガスが供給、添加され、このNF、ガスも活性化させる。そして、ここで活性ガス化されたNF、ガス等が載置台上に載置された被処理体の表面と接触し、これらの活性ガス種が被処理体の表面の自然酸化膜と反応して保護膜を形成することになる。このようにして、自然酸化膜と反応させて保護膜を形成したならば、各種のガスの供給を断つと共にプラズマの形成を停止し、処理容器内の残留ガスを排除する。

【0010】その後、加熱手段により被処理体を所定の温度、例えば100℃以上に加熱することにより、上記保護膜を昇華させて除去する。これにより、被処理体の表面に形成されていた自然酸化膜を除去することが可能 40となる。この場合、プラズマ形成部は、マイクロ波発生源と導波管とにより構成して、マイクロ波によりプラズマを発生させてもよいし、或いはRF波を発生する高周波発生源と誘導コイルとにより構成して、RF波によりプラズマを発生させるようにしてもよい。また、処理容器内には、載置台の上方に傘状の覆い部材を設け、活性ガス種のダウンフローが効率的に被処理体の表面に流れ込むようにしてもよい。

[0011]

【発明の実施の形態】以下に、本発明に係る表面処理方 50 るマイクロ波発生源58と、上記プラズマ形成管14に

法とその装置の一実施例を添付図面に基づいて詳述する。図1は本発明の表面処理装置を示す構成図、図2はNF,ガス供給部を示す平面図である。図示するようにこの表面処理装置12は、N,ガスとH,ガスの混合ガスをプラズマにより活性化するプラズマ形成管14と、被処理体である半導体ウェハWに対して自然酸化膜を除去するための所定の表面処理を行なう処理容器16を主に有している。

【0012】この処理容器16は、例えばアルミニウムにより円筒体状に成形されており、この処理容器16内には、底部より例えば石英製の支柱18により支持された例えばSiC製の薄い載置台20が設けられている。処理容器16の底部の周縁部には、排気口22が設けられ、この排気口22に真空ポンプ24等を介設した排気系25を接続して処理容器16内を真空引き可能としている。また、載置台20の径と略同等の照射口26が形成されており、この照射口26には、下方に凸状に断面円弧状に成形された石英製の透過窓28が0リング管のシール部材30を介して気密に設けられている。

【0013】との透過窓28の下方には、上記載置台20を裏面側から加熱するための加熱手段32が設けられている。この加熱手段32は、回転台34上にハロゲンランブ等よりなる多数の加熱ランプ36を配置して構成されており、このランプ36から放出される熱線が透過窓28を透過して載置台20の裏面に入射するようになっている。尚、ここでは、加熱手段32として加熱ランプ36を用いたが、これに限定されず、加熱手段として載置台20内に抵抗加熱ヒータ等を設けるようにしてもよい。また、処理容器16の側壁には、搬出入口38が設けられており、ここにはウエハWの搬出入時に開閉されるゲートバルブ40が設けられる。

[0014]一方、上記プラズマ形成管14は、例えば石英により管状に成形されており、上記処理容器16の天井部16Aに開口部を設けて、この開口部にシール部材42を介して起立させた状態で気密に取り付けられている。このプラズマ形成管14の上端には、この管内にN、ガスとH、ガスよりなるプラズマガスを導入するプラズマガス導入部44は、ブラズマ形成管14内に挿通された導入ノズル46を有しており、このガス通路48を連結している。このガス通路48は2つに分岐されており、各分岐管にはそれぞれマスフローコントローラのごとき流量制御器50を介してN、ガスを充填したN、ガス源52及びH、ガスを充填したH、ガス源54がそれぞれ接続されている。

【0015】また、上記導入ノズル46の真下には、プラズマ形成部56が設けられている。このプラズマ形成部56は、例えば2、45GHzのマイクロ波を発生するフィクロ波を発生するフィクロ波を発生するフィクロ波を発生がある。

設けた例えばエベンソン型の導波管60よりなり、上記 マイクロ波発生源58で発生したマイクロ波を例えば矩 形導波管62を介して上記エベンソン型の導波管60へ 供給し、これよりプラズマ形成管14内に導入して、こ のマイクロ波によりプラズマ形成管14内にプラズマを 立ててH、ガスとN、ガスの混合ガスを活性化してこの ダウンフローを形成し得るようになっている。

【0016】一方、上記プラズマ形成管14の下端部で ある流出口64には、これに連通させて、下方向へ傘状 に或いは円錐状に広がった石英製の覆い部材66が設け 10 られており、載置台20の上方を覆ってガスを効率的に ウエハ₩上に流下させるようになっている。そして、こ の流出口64の直下には、NF, ガスを供給するための NF, ガス供給部68が設けられる。具体的には、この NF, ガス供給部68は、図2にも示すように石英製の リング状のシャワーヘッド70を有し、このシャワーへ ッド70には多数のガス孔72が形成されている。この シャワーヘッド70には、連通管74を接続してこれを 容器側壁より外部へ取り出し、これにガス通路76を接 続している。このガス通路76は、例えばマスフローコ 20 ントローラのような流量制御器78を介してNF」ガス を充填するNF,ガス源80に接続されている。

【0017】次に、以上のように構成された装置を用い て行なわれる本発明方法について説明する。まず、被処 理体である半導体ウエハ♥を、開放されたゲートバルブ 40を介して処理容器16内に導入し、これを載置台2 0上に載置する。このウエハ♥には、例えば前段階でコ ンタクトホール2(図6(A))等が形成されており、 その底部の表面に自然酸化膜が発生している。図3

(A)は、シリコンウエハ♥の表面のコンタクトホール 30 の底部等に付着発生した自然酸化膜10を示す拡大図で ある。

【0018】ウエハWを処理容器16内に搬入したなら ば、処理容器16内を密閉し、内部を真空引きする。そ して、N、ガス源52及びH、ガス源54よりN、ガス 及びH、ガスをそれぞれ、所定の流量でプラズマガス導 入部44よりプラズマ形成管14内へ導入する。これと 同時に、マイクロ波形成部56のマイクロ波発生源58 より2. 45GH2のマイクロ波を発生し、これをエベ ンソン型の導波管60へ導いて、これよりプラズマ形成 40 管14内へ導入する。これにより、N、ガスとH、ガス はマイクロ波によりプラズマ化されると共に活性化さ れ、活性ガス種が形成される。この活性ガス種は処理容 器16内の真空引きによりダウンフローを形成してプラ ズマ形成管 14内を流出口 64に向けて流下することに なる。

【0019】一方、NF」ガス供給部68のリング状の シャワーヘッド70からは、NF」ガス源80より供給 されたNF, ガスがN, ガスとH, ガスよりなる混合ガ スのダウンフローの活性ガス種に添加される。この結

果、添加されたNF、ガスもダウンフローの活性ガス種 により活性化されることになる。このようにNF、ガス も活性ガス化され、上記したダウンフローの活性ガス種 と相まってウエハ♥の表面の自然酸化膜10と反応し、 図3 (B) に示すようにここにSi、N、H、F、Oの 混合した保護膜82を形成することになる。この処理中 はウエハ♥は何ら加熱されておらず、室温の状態で保護 膜82を形成する。

б

【0020】この時のプロセス条件は、ガスの流量に関 しては、H,、NF,、N,が、それぞれ10scc m、30sccm、100sccmである。プロセス圧 力は3Torr、プラズマ電力は50W、プロセス時間 は3分である。このようにして、ウエハ表面に自然酸化 膜10と反応した保護膜82を形成する。この場合、載 置台20の上方は、傘状の覆い部材66により覆われて いるのでダウンフローの活性ガス種の分散が抑制され て、これが効率的にウエハ面上に流下し、効率的に保護 膜82を形成することができる。

【0021】このように保護膜82の形成が完了したな らば、H、、NF、、N、のそれぞれのガスの供給を停 止すると共に、マイクロ波発生源58の駆動も停止す る。そして、処理容器16内を真空引きして残留ガスを 排除し、この状態で加熱手段32を駆動させて加熱ラン プ36により載置台20をその裏面より加熱し、ウエハ Wを所定の温度、例えば100℃以上に加熱する。との 加熱により、上記保護膜82は、図3(C)に示すよう にSi、N、H、F、Oの混じった分子84となって昇 華して行く。これにより、ウエハWの自然酸化膜10が 除去されてウェハ表面にSi面が現れることになる。こ の時のプロセス条件は、プロセス圧力が1mTorr以 下、プロセス時間は2分程度である。

【0022】上記した自然酸化膜の除去のプロセスは、 詳細には解明されていないが、Hzガス、Nzガス及び NF, ガスの各活性種が自然酸化膜(SiO,)と反応 してSi、N、H、F、Oを含む大きな分子となり、す なわちN、F、HがOとSiの間に入ってこれらをパイ ンドするように作用し、この生成物がN-F-H-〇-Siの分子を保ったまま100℃以上の熱により容易に 昇華するものと考えられる。

【0023】このようにして表面処理を行なったウエハ ₩の表面の原子分析を表面原素分析装置(XPS)で行 なった。図4はこの時の分析結果を示すグラフであり、 図4 (A) は表面処理前のウエハ表面の原素分析結果を 示し、図4(B)は表面処理後のウエハ表面の原素分析 結果を示している。図4 (A) に示すように、表面処理 前にあっては、Si-Si結合(100eV近傍)に加 えてSi-O結合(105eV近傍)のバインドエネル ギに関してもピークが認められる。これに対して、図4 (B) に示すように、表面処理後にあっては、Si-S

50 i 結合 (100 e V 近傍) に関しては同様にピークが認

7

められるのに対してSi-O結合(105eV近傍)に関してはビークが認められず、従って、自然酸化膜(SiO、)が略完全に除去されていることが判明した。【0024】また、保護膜82の昇華時のプロセス圧力及びプロセス温度を種々変更して行なった結果、プロセス圧力に関しては、上限は100mTorr程度であり、これ以上圧力が高いと、保護膜82の昇華が十分に行なわれなかった。また、プロセス温度に関しては、下限は100℃程度であり、これ以上温度が低いと、保護膜82の昇華が十分に行なわれなかった。

【0025】また、ことではプラズマ形成部56として、マイクロ波発生源58とエベンソン型の導波管60を用いた場合を例にとって説明したが、これに替えて、図5に示すようにプラズマ形成部56として、例えば13.56MHzのRF(Radio Frequency)波を発生する高周波発生源86と、プラズマ形成管14の一部に巻回した誘導コイル88とにより構成してもよい。この誘導コイル88と高周波発生源86との間は整合回路90を介して接続されて、インピーダンスマッチングが図られている。この場合には、RF波を誘導20コイル88に供給することによって誘導結合によってプラズマが発生することになり、前述した実施例と同様な作用効果を発揮する。

【0026】上記した各種のガス流量は、単に一例を示したに過ぎず、実施例の値に限定されないのは勿論である。また、NF, ガスを供給するシャワーヘッド70は、プラズマ形成管14の下端の流出口64の所に設けたが、これに限定されず、導波管60を設けた位置よりもダウンフローの下流側ならばどこに位置させてもよい。その理由は、プラズマ内にNF, ガスが存在すると、これが過度に活性化されて石英製のプラズマ形成管14を激しくエッチングするからである。

【0027】更に、シャワーヘッド70の構造は、リング状に限定されず、ガス孔を有する配管をいわゆる格子状に配設するようにしてもよいし、或いはシャワーヘッドに限定されず、単なるガス導入ノズルによりNF,ガスを導入させるようにしてもよい。また、ここではシリコン表面上の自然酸化膜の除去を例にとって説明したが、これに限定されず、金属シリサイド上に発生した自然酸化膜、例えばWSix、TiSix、CoSix、AlSix、NiSix上に発生した自然酸化膜を除去する際にも本発明を適用できるのは勿論である。更に、マイクロ波及びRF波の周波数は、ここで説明したものに限定されず、他の周波数のものを用いてもよいのは勿

論である。 【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の表面処理方法及びその装置によれば、次のように優れた作用効果を発揮することができる。N、ガスとH、ガスをブラズマにより活性化し、この活性ガス種によりNF,ガスを活性化して、これらと被処理体表面の自然酸化膜とを反応させて保護膜を形成し、その後、加熱によりこの保護膜を昇華させるようにしたので、薬液を用いることなく被処理体表面上の自然酸化膜を容易に除去乃至クリーニングすることができる。また、NH、ガスは用いていないので、NF、ガスの他は、除害設備を設ける必要がなく、設備コストを削減することができる。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】本発明の表面処理装置を示す構成図である。
- 【図2】NF, ガス供給部を示す平面図である。
- 【図3】本発明方法を説明するための工程図である。
- 【図4】本発明方法による表面処理前と表面処理後の被 処理体の表面原素分析の結果を示すグラフである。
- 0 【図5】プラズマ形成部の変形例を示すグラフである。
- 【図6】自然酸化膜を除去する従来の表面処理方法を説明するための図である。

【符号の説明】

- 10 自然酸化膜
- 12 表面処理装置
- 14 プラズマ形成管
- 16 処理容器
- 20 載置台
- 32 加熱手段
-) 36 加熱ランプ
 - 44 プラズマガス導入部
 - 52 N, ガス源
 - 54 H, ガス源
 - 56 プラズマ形成部
 - 58 マイクロ波発生源
 - 60 エベンソン型の導波管
 - 66 覆い部材
 - 68 NF』ガス供給部
 - 70 シャワーヘッド
- 0 80 NF, ガス源
 - 82 保護膜
 - 86 高周波発生源
 - 88 誘導コイル
 - ₩ 半導体ウェハ(被処理体)

